

**Dispersions of crosslinked polymer micro-particles in aqueous media, a process for the preparation of these dispersions, and coating compositions containing these dispersions**

Patent Number: ☐ US4945128  
Publication date: 1990-07-31  
Inventor(s): HILLE HANS-DIETER (DE); MULLER HORST (DE); DOBBELSTEIN ARNOLD (DE)  
Applicant(s): BASF LACKE & FARBEN (DE)  
Requested Patent: ☐ EP0234361, B1, B2  
Application Number: US19880267126 19880826  
Priority Number(s): DE19863606512 19860228  
IPC Classification: C08G18/42 ; C08L75/06  
EC Classification: C08G18/08B6, C08G18/42F, C08G18/75B6C3  
Equivalents: BR8707620, CA1299309, ☐ DE3606512, ☐ EP0294376 (WO8705305), ES2014260T, JP1501869T, JP2697737B2, ☐ WO8705305

---

**Abstract**

---

PCT No. PCT/EP87/00056 Sec. 371 Date Aug. 26, 1988 Sec. 102(e) Date Aug. 26, 1988 PCT Filed Feb. 6, 1987 PCT Pub. No. WO87/05305 PCT Pub. Date Sep. 11, 1987. Dispersions of crosslinked polymer micro-particles in aqueous media, a process for the preparation of these dispersions, and coating compositions containing these dispersions. The invention relates to dispersions of crosslinked polymer micro-particles in aqueous media, which have been prepared: (1) by dispersing a mixture of the components (A) and (B) in an aqueous medium, the component (A) being composed of one or more polyester-polyols containing at least 2 hydroxyl groups, and the component (B) being composed of one or more polyisocyanate compounds, and the component (A) having available a number of ionic groups, preferably carboxylate groups, sufficient to form a stable dispersion, and at least one part of the components (A) and/or (B) containing more than 2 hydroxyl or isocyanate, respectively, groups per molecule and (2) by subsequently heating the dispersion thus obtained to a temperature sufficiently high for the components (A) and (B) to react to form crosslinked polymer micro-particles.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 87101620.0

22 Anmeldetag: 06.02.87

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 08 G 18/08**  
**C 08 G 18/42, C 08 G 18/75**  
**C 09 D 3/72**

30 Priorität: 28.02.86 DE 3606512

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.09.87 Patentblatt 87/36

84 Benannte Vertragsstaaten:  
ES

71 Anmelder: **BASF Lacke + Farben Aktiengesellschaft**  
**Max-Winkelmann-Strasse 80**  
**D-4400 Münster(DE)**

72 Erfinder: **Hille, Hans-Dieter**  
**In der Schlade 24**  
**D-5060 Bergisch-Gladbach(DE)**

72 Erfinder: **Müller, Horst**  
**Pilzweg 10**  
**D-5000 Köln 80(DE)**

72 Erfinder: **Dobbelstein, Arnold**  
**Emil-Nolde-Weg 95**  
**D-4400 Münster(DE)**

54 **Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen in wässrigen Medien, Verfahren zur Herstellung dieser Dispersionen und Beschichtungszusammensetzungen, die diese Dispersionen enthalten.**

57 Die Erfindung betrifft Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen in wässrigen Medien, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie hergestellt worden sind, indem (1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wässrigen Medium dispergiert worden ist, wobei die Komponente (A) aus einem oder mehreren Polyesterpolyol(en), die mindestens 2 Hydroxylgruppen enthalten, und die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindung(en) besteht und wobei die Komponente (A) über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichenden Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxylgruppen bzw. Isocyanatgruppen pro Molekül enthält und (2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt worden sind.

**EP 0 234 361 A1**

0234361

1

PAT 86 087

23.12.1986

1

5 BASF Lacke+Farben AG, Münster

10 Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen in  
wäßrigen Medien, Verfahren zur Herstellung dieser Dis-  
persionen und Beschichtungszusammensetzungen, die diese  
Dispersionen enthalten

"Die Erfindung betrifft Dispersionen von vernetzten Polymer-  
mikroteilchen in wäßrigen Medien.

15 Es ist ein erklärtes Ziel der Lackhersteller, den Anteil  
an organischen Lösungsmitteln in Beschichtungszusammenset-  
zungen so weit wie möglich herabzusetzen.

20 Ein Weg zur Erreichung dieses Zieles besteht in der  
Entwicklung von wasserverdünnbaren Beschichtungszusammen-  
setzungen.

25 Insbesondere auf dem Gebiet der Automobillackierung,  
aber auch in anderen Bereichen, besteht ein großes Interes-  
se an wäßrigen Lacksystemen.

30 In der Automobillackierung haben sich Mehrschichtlackie-  
rungen des "Basecoat-Clearcoat"-Typs vor allem für Metall-  
effektlackierungen weitgehend durchgesetzt.

"Basecoat-Clearcoat"-Lackierungen werden hergestellt,  
indem nach Vorlackierung eines pigmentierten Basislackes  
und kurzer Abluftzeit ohne Einbrennschritt (Naß-in-naß-  
Verfahren) ein Klarlack überlackiert wird und anschließend  
35 Basislack und Klarlack zusammen eingebrannt werden.

- 1 Es hat nicht an Versuchen gefehlt, zumindest die Basis-  
schichten dieser Zweischichtsysteme aus wäßrigen Überzugs-  
zusammensetzungen herzustellen.
- 5 Die Überzugsmittel zur Herstellung dieser Basisschichten  
müssen nach dem heute üblichen rationellen "Naß-in-naß"-  
Verfahren verarbeitbar sein, d.h. sie müssen nach einer  
möglichst kurzen Vortrocknungszeit ohne Einbrennschritt  
mit einer (transparenten) Deckschicht überlackiert werden  
10 können, ohne störende Anlöseerscheinungen und "strike in"-  
Phänomene zu zeigen.

Bei der Entwicklung von Überzugsmitteln für Basisschichten  
von Metalleffektlacken müssen außerdem noch weitere  
15 Probleme gelöst werden. Der Metalleffekt hängt entschei-  
dend von der Orientierung der Metallpigmentteilchen  
im Lackfilm ab. Ein im "Naß-in-naß"-Verfahren verarbeit-  
barer Metalleffekt-Basislack muß demnach Lackfilme liefern,  
in denen die Metallpigmente nach der Applikation in  
20 einer günstigen räumlichen Orientierung vorliegen und  
in denen diese Orientierung schnell so fixiert wird,  
daß sie im Laufe des weiteren Lackierprozesses nicht  
gestört werden kann.

- 25 Die Ersetzung der in den konventionellen Lacksystemen  
eingesetzten organischen Lösungsmittel zieht eine Reihe  
von Problemen nach sich.

So ist zum Beispiel die Rheologie (Viskositätsverlauf  
30 während der Applikation, Pseudoplastizität, Thixotropie,  
Verlauf und Ablaufeigenschaften) konventioneller Lack-  
systeme mit relativ einfachen Mitteln über das Abdunstver-  
halten der verwendeten organischen Lösungsmittel bzw.  
Lösungsmittelgemische gezielt zu steuern. Diese Möglich-  
35 keiten können bei wäßrigen Systemen nur in sehr einge-  
schränktem Umfang bzw. gar nicht genutzt werden.

1 Nun ist aber gerade bei der Herstellung qualitativ hochwer-  
tiger Mehrschichtlackierungen, insbesondere Metalleffekt-  
lackierungen, eine Steuerung der rheologischen Eigenschaf-  
ten der eingesetzten Beschichtungszusammensetzungen  
5 von äußerst großer Wichtigkeit.

So wirkt sich z.B. ein schneller Viskositätsanstieg  
nach der Applikation sehr günstig auf die Orientierung  
und Fixierung der Metallpigmentteilchen in Metalleffekt-  
10 Basislacken aus.

Aber auch bei anderen Beschichtungsverfahren - insbeson-  
dere bei durch Spritzapplikation aufgetragenen Überzügen -  
hängt die Qualität der erhaltenen Beschichtungen in  
15 starkem Maße von den rheologischen Eigenschaften der  
verwendeten Beschichtungszusammensetzungen ab.

Es ist bekannt, daß die rheologischen Eigenschaften  
von wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen durch Zugabe  
20 von vernetzten Polymermikroteilchen beeinflußt werden  
können.

Weiter ist bekannt, daß bei der Herstellung von Mehr-  
25 schichtüberzügen des Basecoat-Clearcoat-Typs die oben-  
erwähnten störenden Anlöseerscheinungen und strike-in-Phä-  
nomene zurückgedrängt werden, wenn Basisbeschichtungszu-  
sammensetzungen eingesetzt werden, die vernetzte Polymer-  
mikroteilchen enthalten.

30 So wird in der EP 38 127 ein Verfahren zur Herstellung  
mehrschichtiger Überzüge des Basecoat-Clearcoat-Typs  
offenbart, bei dem wäßrige Basisbeschichtungszusammenset-  
zungen verwendet werden, die stabil dispergierte, vernetz-  
te Polymermikroteilchen enthalten und einen pseudoplasti-  
35 schen oder thixotropen Charakter aufweisen.

1 Bei der Inkorporation von vernetzten Polymermikroteilchen  
in Beschichtungszusammensetzungen kann es zu Störungen  
kommen, die auf Unverträglichkeiten zwischen den Mikro-  
5 teilchen und anderen Lackbestandteilen, insbesondere  
zwischen Mikroteilchen und den übrigen Bindemittelkompo-  
nenten zurückzuführen sind.

Wenn z.B. der Brechungsindex der vernetzten Polymermikro-  
10 teilchen nicht sorgfältig auf den Brechungsindex der  
übrigen Bindemittelbestandteile abgestimmt wird, dann  
kommt es von infolge von Lichtstreuereffekten zur Bildung  
von trüben Lackfilmen.

15 Untersuchungen haben gezeigt, daß wäßrige Beschichtungs-  
zusammensetzungen, die Polyurethane und gegebenenfalls  
auch noch Polyester als Hauptbindemittelbestandteile  
enthalten, sehr vorteilhafte Eigenschaften aufweisen  
und insbesondere für einen Einsatz als Basisbeschichtungs-  
20 zusammensetzungen in Zweischichtmetalleffektlackierungen  
des Basecoat-Clearcoat-Typs gut geeignet sind (vgl.  
z.B. US-PS-4,558,090).

Wenn in solche Beschichtungszusammensetzungen die in  
25 der EP 38127 als besonders geeignet herausgehobenen  
Mikroteilchen aus vernetzten Acrylpolymeren eingearbeitet  
werden, dann werden oft auf Unverträglichkeiten zwischen  
den Mikroteilchen und den übrigen Bindemittelkomponenten  
zurückzuführende Störungen, insbesondere Trübungserschei-  
30 nungen in den erhaltenen Lackierungen beobachtet.

In der EP 38127 wird darauf hingewiesen, daß die vernetz-  
ten Polymermikroteilchen auch aus vernetzten Polykondensa-  
ten, wie z.B. vernetzten Polyestermikrogelteilchen beste-  
35 hen können. Es wird aber auch bemerkt, daß es Schwierigkei-  
ten bereiten kann, wirklich vernetzte Polykondensate, wie  
z.B. Polyester, herzustellen.

1 In der in der EP 38127 zitierten GB 1403794 wird ein  
Verfahren zur Herstellung von Dispersionen von Polymer-  
mikroteilchen in organischen Lösungsmitteln beschrieben,  
5 das sowohl auf Polymere, die über Polyadditions-, als  
auch auf Polymere, die über Polykondensationsreaktionen  
gewonnen werden, anwendbar sein soll.

Dieses Verfahren kann aber nur in den Fällen angewandt  
10 werden, in denen eines der Monomere bei der Polymerisa-  
tionstemperatur fest und in dem organischen Reaktionsme-  
dium schwer löslich ist und die eventuell noch vorhandenen  
übrigen Monomere in dem organischen Reaktionsmedium  
merklich löslich sind.

15 Im ersten Schritt des in der GB 1403794 offenbarten  
Verfahrens wird das feste, schwer lösliche Monomer mit  
Hilfe von Mahlprozessen in dem organischen Reaktions-  
medium, das ein geeignetes Stabilisierungsmittel enthält,  
20 dispergiert. Dann wird die Dispersion, die gegebenenfalls  
noch weitere Monomere enthält, auf die Polymerisations-  
temperatur erhitzt. Die Polymerisation muß in Gegenwart  
eines das entstehende Polymer stabilisierenden Stabilisa-  
tors durchgeführt werden.

25 Das in der GB 1403794 beschriebene Verfahren ist aus  
einer Reihe von Gründen für eine Synthese von vernetzten  
Polymermikrogelteilchen, die mit Aussicht auf Erfolg  
in wäßrigen Systemen anstelle von vernetzten Acrylpolymer-  
30 mikroteilchen eingesetzt werden könnten, nicht geeignet:

- 35 1) Das Verfahren ist äußerst aufwendig und liefert zu-  
nächst nur Dispersionen in organischen Medien, die  
nachträglich in wäßrige Dispersionen überführt werden  
müssen.
- 2) Die Monomerauswahl ist durch die Bedingungen hinsicht-  
lich des Schmelzpunktes und der Löslichkeit sehr stark



1 eingeschränkt, und eine gezielte Synthese einer großen  
Palette von "maßgeschneiderten" Polymermikrogelteilchen  
ist nicht möglich.

5  
3) Nach dem in der GB 1403794 beschriebenen Verfahren  
können keine wäßrigen Dispersionen von vernetzten  
Polymermikrogelteilchen mit einem Durchmesser, der  
unter einem Mikrometer liegt, hergestellt werden.  
10 (Wäßrige Dispersionen, die Teilchen mit einem Durchmes-  
ser von über 1,  $\mu$ m enthalten, zeigen Sedimentationser-  
scheinungen und sind als Rheologiehilfsmittel im  
allgemeinen unbrauchbar und können zu Störungen im  
fertigen Lackfilm führen.)

15 Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgaben-  
stellung bestand demnach darin, Dispersionen von ver-  
netzten Polymermikroteilchen in wäßrigen Medien herzustel-  
len, mit deren Hilfe die rheologischen Eigenschaften  
20 von wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen beeinflusbar  
sind, die als Bestandteile in Basisbeschichtungszusammen-  
setzungen des Basecoat-Clearcoat-Typs die oben erläuterten  
positiven Wirkungen zeigen und die mit möglichst wenig  
Aufwand insbesondere auf wäßrige Beschichtungszusammen-  
25 setzungen, die Polyurethane und gegebenenfalls auch noch  
Polyester als Hauptbindemittelbestandteile enthalten,  
optimal abgestimmt werden können.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch Dispersionen  
30 von vernetzten Polymermikroteilchen in wäßrigen Medien  
gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Disper-  
sionen hergestellt worden sind, indem

(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem  
wäßrigen Medium dispergiert worden ist, wobei  
35 - die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens  
2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyol(en) und

1 - die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanat-  
verbindung (en)

5 besteht und wobei die Komponente (A) über  
eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichende  
Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen,  
verfügt und wenigstens ein Teil der Komponente (A)  
und/oder (B) mehr als 2 hydroxyl-  
10 bzw. Isocyanatgruppen pro  
Molekül enthält und  
(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch  
erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und (B)  
zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt worden  
15 sind.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersionen können  
die rheologischen Eigenschaften wäßriger Beschichtungszu-  
sammensetzungen gezielt beeinflußt werden.

20 Für eine befriedigende Lösung der der vorliegenden Erfin-  
dung zugrundeliegenden Aufgabenstellung ist es erforder-  
lich, daß der Durchmesser der in den erfindungsgemäßen  
Dispersionen enthaltenen vernetzten Polymermikroteilchen  
unter einem Mikrometer, bevorzugt zwischen 0,05 bis  
25 0,2  $\mu\text{m}$  liegt.

Ein großer Vorteil der erfindungsgemäßen Dispersionen  
ist darin zu sehen, daß die Teilchengröße der vernetzten  
Polymermikroteilchen mit einfachen Mitteln (z.B. über  
30 die Menge der in der Ausgangskomponente (A)  
enthaltenen ionischen Gruppen) gesteuert werden kann  
und daß mühelos vernetzte Teilchen mit einem Durchmesser  
unter 1  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 0,05 bis 0,2  $\mu\text{m}$ , erhalten werden  
35 können.

1 Daneben kann aber auch das Quellverhalten der vernetzten  
Teilchen auf einfache Weise innerhalb eines großen Rahmens  
gezielt beeinflußt werden.

5 Während bei den Polymermikroteilchen auf Basis von Vinyl-  
monomeren im wesentlichen immer nur eine Modifizierung  
der Polymerseitenketten möglich ist, kann bei den erfin-  
dungsgemäßen Mikrogeldispersionen die Netzwerkstruktur  
10 der Teilchen durch gezielten Einbau bestimmter Kettenseg-  
mente beeinflußt werden.

Es ist bekannt, daß das Fließverhalten von wäßrigen  
Dispersionen u.a. stark von der Größe und dem Quellverhal-  
15 ten der in den Dispersionen enthaltenen Teilchen abhängig  
ist.

Eine innerhalb eines breiten Rahmens mit einfachen Mitteln  
durchführbare, gezielte Beeinflussung dieser beiden  
20 Parameter ist bei den zum Stand der Technik gehörenden  
wäßrigen Dispersionen, insbesondere Dispersionen auf  
Basis von Acrylpolymeren, nicht möglich.

Da die in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthaltenen  
25 Polymermikroteilchen in ihrer chemischen Zusammensetzung  
innerhalb eines überaus großen Rahmens auf einfache  
Weise variierbar sind, können die erfindungsgemäßen  
Dispersionen mit einfachen Mitteln optimal auf die in  
den Beschichtungszusammensetzungen sonst noch enthaltenen  
30 Bindemittelkomponenten abgestimmt werden.

So lassen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen zu  
wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen verarbeiten,  
aus denen vor allem in den Fällen, in denen Polyurethane  
und gegebenenfalls auch noch Polyester als Hauptbindemit-  
35 telbestandteile enthalten sind, Beschichtungen herstellbar  
sind, die ausgezeichnete optische Eigenschaften und  
keinerlei Trübungen aufweisen.

1 Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersionen in Basisbe-  
schichtungszusammensetzungen zur Herstellung von im  
Naß-in-naß-Verfahren applizierten Mehrschichtüberzügen  
5 des Basecoat-Clearcoat-Typs - insbesondere von Metallef-  
fektlackierungen - werden ausgezeichnete Mehrschichtlackie-  
rungen erhalten, die keinerlei strike-in- und im Fall von  
Metalliclackierungen auch keine Wolkenbildungsphänomene  
und einen ausgezeichneten Metalleffekt zeigen.

10 Die besten Ergebnisse werden auch hier mit Beschichtungs-  
zusammensetzungen erzielt, die Polyurethane und gegebenen-  
falls auch noch Polyester als Hauptbindemittelkomponenten  
enthalten.

15 Es können aber auch mit anderen Bindemittelsystemen Ergeb-  
nisse erzielt werden, die oft besser sind als die, die  
mit Mikroteilchen auf Basis von Acrylpolymeren als einzige  
Mikroteilchenkomponente erzielbar sind.

20 In manchen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen,  
den erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzungen  
Mikroteilchen aus Acrylpolymeren zuzumischen.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfah-  
ren zur Herstellung der oben diskutierten Dispersionen,  
das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Dispersionen  
hergestellt werden, indem

- (1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem  
wäßrigen Medium dispergiert wird, wobei  
30 - die Komponente (A) aus einem oder mehreren mindestens  
2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyolen  
und  
- die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanat-  
verbindungen besteht  
35 und

wobei die Komponente (A) über eine zur  
Bildung einer stabilen Dispersion ausreichende Anzahl

- 1 ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt  
und wenigstens ein Teil der Komponente (A) und/oder  
(B) mehr als 2 Hydroxylgruppen bzw. Isocyanatgruppen  
5 pro Molekül enthält  
und  
(2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch  
erhitzt wird, daß die Komponenten (A) und (B) zu vernetz-  
ten Polymermikroteilchen umgesetzt werden.
- 10 In "Aqueous Dispersions of Crosslinked Polyurethanes"  
(Tirpak & Markusch, Proc. 12th Waterborne and Higher  
Solids Coatings Symp., New Orleans 1985, 159-73) (1) wird  
eine Übersicht über die gebräuchlichen Techniken zur  
Herstellung von wäßrigen, unter anderem auch für Beschich-  
15 tungszwecke einsetzbaren Polyurethandispersionen gegeben.
- Weiter wird in (1) unter Bezugnahme auf die US-PS-  
3,870,684 von Versuchen zur Herstellung von Dispersionen  
vernetzter, harnstoffgruppenhaltiger Polymermikroteilchen  
20 in einem wäßrigen Medium berichtet, bei denen in wäßriger  
Phase dispergierte, endständige Isocyanatgruppen aufwei-  
sende Polyurethanionomere mit Polyaminen vernetzt werden.  
Dieses Verfahren ist auf die Verwendung von Polyaminen  
als Vernetzungsmittel beschränkt und ermöglicht nur  
25 die Herstellung von instabilen, sedimentierenden, redisper-  
gierbaren wäßrigen Dispersionen, die aus Teilchen mit  
einem Durchmesser von 1 bis 1000  $\mu\text{m}$  bestehen.
- Die US 3,870,684 enthält keinerlei Hinweise darauf,  
30 daß die dort offenbarten Dispersionen als Hilfsmittel  
im oben diskutierten Sinn in wäßrigen Beschichtungszusam-  
mensetzungen einsetzbar sind.
- 35 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden dagegen  
stabile wäßrige Dispersionen erhalten, die vernetzte  
Polymermikroteilchen enthalten, deren Durchmesser unter  
1  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 0,05 bis 0,2  $\mu\text{m}$  liegt.

1 Es ist selbstverständlich auch möglich, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polymermikroteilchen herzustellen, deren Durchmesser über 1,  $\mu\text{m}$  liegt.

5 Nach (1) soll das in der US-PS-3,870,684 beschriebene Verfahren zu stabilen wäßrigen Dispersionen mit ausgezeichneten Filmbildungseigenschaften führen, wenn die endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanionomere durch Einführung von Polyoxyethylenblöcken modifiziert  
10 worden sind (vgl. US-PS-4,408,008).

Aber auch dieses Verfahren erlaubt nur in Ausnahmefällen eine reproduzierbare, kontrollierte Synthese von vernetzten Polymermikroteilchen, deren Durchmesser unter 1,  $\mu\text{m}$   
15 liegt, und der Fachmann ist auch hier bei der Auswahl des Polyurethanionomers, das ja zwingend Polyoxyethyleinheiten enthalten muß, eingeschränkt, wodurch die Möglichkeiten einer gezielten Anpassung der Polymermikroteilchen an das übrige Bindemittelsystem extrem eingeschränkt  
20 werden.

Die US-PS-4,293,679 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen vernetzter, harnstoffgruppenhaltiger Polymermikroteilchen, bei dem ein hydrophiles,  
25 freie Isocyanatgruppen aufweisendes Präpolymer, das aus einem mindestens zu 40 Gew.% aus Ethylenoxideinheiten bestehenden Polyol und einer Polyisocyanatverbindung hergestellt worden ist, in einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel gelöst und anschließend unter Rühren  
30 mit Wasser in großem Überschuß umgesetzt wird.

Bei diesem Verfahren hängt die Größe der entstehenden Teilchen ganz wesentlich von der Viskosität der Präpolymerlösung, der Rührgeschwindigkeit und dem Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen ab.  
35

1 Zur Herstellung von Teilchen mit einem Durchmesser 1,um  
müssen relativ niedrig viskose Präpolymerlösungen mit  
hochleistungsfähigen Schnellrührern und unter Zusatz  
5 von oberflächenaktiven Substanzen verarbeitet werden.

Diese Verfahrensbedingungen bringen große Nachteile  
mit sich.

10 Es treten Probleme mit der Reproduzierbarkeit auf; die  
Verwendung von Schnellrührern ist mit großem technischen  
Aufwand verbunden, und der Zusatz von oberflächenaktiven  
Verbindungen beeinträchtigt die erzielbare Qualität  
der Beschichtungen.

15 Ein weiterer gravierender Nachteil des in der US-PS-  
4,293,679 offenbarten Verfahrens ist der, daß die einsetz-  
baren Präpolymere auf Substanzen beschränkt sind, die  
zu mindestens 40 Gew.% aus Äthylenoxideinheiten bestehen  
20 und einen stark hydrophilen Charakter haben.

Damit ist es dem Fachmann nicht mehr möglich, maßgeschnei-  
derte Mikrogele darzustellen, weil er in der Wahl der  
Ausgangsverbindungen in einem hohen Maß festgelegt ist.

25 Außerdem führt der hohe Anteil an hydrophilen Molekülgrup-  
pierungen zu feuchtigkeitsempfindlichen Filmen.

Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß auch in  
den beiden US-Patentschriften US-4,408,008 und US-4,293,679  
30 keinerlei Hinweise darauf zu finden sind, daß die dort  
offenbarten Dispersionen als Hilfsmittel im oben diskutier-  
ten Sinn in wäßrigen Beschichtungszusammensetzungen  
einsetzbar sind.

35 Im folgenden sollen die erfindungsgemäßen Dispersionen  
und das Verfahren zu ihrer Herstellung näher erläutert  
werden:

1 Der erste Schritt zur Herstellung der erfindungsgemäßen  
Dispersionen besteht in der Bereitstellung einer Mischung  
aus den Komponenten (A) und (B), wobei darauf zu achten  
ist, daß die Komponente (A) über eine

5 zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichende  
Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt Carboxylatgruppen,  
verfügt und daß wenigstens ein Teil der Komponente  
(A) und/oder (B) mehr als 2 Hydroxyl- bzw. Isocyanat-  
gruppen pro Molekül enthält.

10

Unter dem Begriff "stabile Dispersion" sind Dispersionen  
gemeint, in denen die dispergierten Teilchen erst nach  
der Applikation und der Abgabe des Dispergiermediums  
koagulieren.

15

In manchen Fällen kann es nützlich sein, außer ionischen  
Gruppen weitere stabilisierende Gruppen, wie z.B. Poly-  
oxyalkylengruppen, in die Komponente (A)  
zu inkorporieren.

20

Es kann sowohl anionisch als auch kationisch stabili-  
siert werden, wobei die anionische Stabilisierung, bevor-  
zugt über Carboxylatgruppen, bevorzugt ist.

25

30

35



- 1 Die Ermittlung der für die Bildung einer stabilen Dispersion optimalen Konzentration an ionischen Gruppen in der Komponente (A) ist vom Durchschnittsfachmann mit Hilfe einfacher Routineuntersuchungen durchführbar. Die zur
- 5 Bildung einer stabilen Dispersion in der Regel notwendige Konzentration an ionischen Gruppen liegt zwischen 0,01 bis 2 Milliäquivalenten pro Gramm Komponente (A).

Die gegebenenfalls notwendige Neutralisierung von zur

- 10 Salzbildung befähigten Gruppen mit Hilfe von Basen bzw. Säuren erfolgt vorzugsweise kurz vor der Dispergierung bzw. während der Dispergierung des aus den Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches in dem wäßrigen Dispergiermedium.

- 15 Als zur Salzbildung befähigte Gruppen kommen vor allem Carboxyl- und Sulfonsäuregruppen in Betracht. Diese Gruppen werden bevorzugt mit einem tertiären Amin neutralisiert.

- 20 Geeignete tertiäre Amine zur Neutralisation der zur Anionenbildung befähigten Gruppen sind beispielsweise Trimethylamin, Triäthylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Triphenylamin, N,N Dimethyläthanolamin, Morpholin und dergleichen.

25

Der Gehalt an ionischen Gruppen bzw. der Neutralisationsgrad der zur Salzbildung geeigneten Gruppierungen ist ein wichtiger Parameter, über den die Größe der entstehenden vernetzten Polymerelemente gesteuert werden kann.

30

- Bei der Bereitstellung des aus den Komponenten (A) und (B) zusammengesetzten Gemisches ist darauf zu achten, daß es vor der Dispergierung der Mischung in dem wäßrigen Dispergiermedium zu keinerlei Vorvernetzungsreaktionen
- 35 zwischen den Komponenten (A) und (B) kommt.

1 Die Komponente (A) besteht aus einem oder mehreren mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden Polyesterpolyolen.

5 Beispiele geeigneter Polyesterpolyole sind insbesondere die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Umsetzungsprodukte von mehrwertigen Polyolen mit Polycarbonsäuren bzw. Polycarbonsäureanhydriden.

10 Zur Herstellung der Polyesterpolyole geeignete Polyole sind z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,3 und -1,4, die isomeren Pentandiole, Hexandiole oder Oktandiole, wie z.B. 2-Ethylhexandiol-1,3, Trimethylpropan, Glycerin, Bishydroxymethylcyclohexan, Erythrit, 15 Mesoerythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Mannit, Sorbit, Dulcit, Hexantriol, (Poly-)Pentaerythritol usw.

Die zur Herstellung der Polyesterpolyole geeigneten Polycarbonsäuren bestehen in erster Linie aus niedermolekularen Polycarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2-18 20 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Di- und Tricarbonsäuren werden bevorzugt eingesetzt.

25 Geeignete Säuren sind beispielsweise Oxalsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Acelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlor- 30 phthalsäure und Trimellithsäure. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, eingesetzt werden.

Es können auch Polyesterpolyole als Komponente (A) eingesetzt 35 werden, die durch Polymerisation von Laktonen hergestellt worden sind.

1

Besonders gute Resultate sind mit Polyesterpolyolen erzielt worden, deren Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylatgruppe und mindestens zwei, bevorzugt mehr als zwei Hydroxylgruppen tragen.

Die (A) Komponente wird so ausgewählt, daß sie für sich alleine in dem wäßrigen Medium stabil dispergiert werden kann. Die Zusammenhänge zwischen dem Aufbau von Polyesterpolyolen (Säurezahl, Molekulargewicht ...) und deren Dispergierverhalten sind dem Durchschnittsfachmann gut bekannt und er kann mit Hilfe einiger weniger orientierender Vorversuche die zur Lösung der jeweiligen Problemstellung optimale Polyesterpolyolkomponente auswählen.

Es ist auch möglich, den als (A) Komponente eingesetzten Polyesterpolyolen noch weitere Verbindungen zuzusetzen, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen enthalten. Dabei ist sorgfältig darauf zu achten, daß die aus den Komponenten gebildete Mischung in dem wäßrigen Medium stabil dispergierbar bleibt und daß die aus dieser Dispersion gebildeten vernetzten Polymermikroteilchen die gewünschte Größe aufweisen.

Als Beispiele für Verbindungen, die zu den die Komponente (A) bildenden Polyesterpolyolen zugesetzt werden können, seien die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyetherpolyole genannt.

35

- 1 Als Komponente (B) kommen im Prinzip alle Isocyanatgruppen enthaltenden organischen Verbindungen in Frage. Als Beispiele seien genannt: Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethyl-ethylendiisocyanat, 2,3-Dimethylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3-Bis-(8-isocyanatooctyl)-4-octyl-5-hexyl-cyclohexen.

Es ist auch möglich, isocyanatgruppenhaltige Präpolymere als Polyisocyanatkomponenten einzusetzen.

- 20 Beispiele für geeignete Präpolymere sind Reaktionsprodukte aus Polyisocyanaten, Polyether- und/oder Polyesterpolyolen sowie gegebenenfalls üblichen Kettenverlängerern.

- 25 Bei der vorliegenden Erfindung werden die Polyisocyanatkomponenten bevorzugt eingesetzt, deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind.

- 30 Polyisocyanatverbindungen, die an aromatische Gruppen gebundene Isocyanatgruppen enthalten, sind aufgrund ihrer hohen Reaktivität gegenüber Wasser nur in Ausnahmefällen (z. B. als Teilkomponente der Komponente (B)) einsetzbar.

- 1 Durch das Molverhältnis der Komponenten (A) und (B)  
und die Anzahl der in den Komponenten (A) und (B) ent-  
haltenen gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen  
bzw. Isocyanatgruppen sowie die zur Herstellung der  
5 vernetzten Polymermikroteilchen gewählten Reaktions-  
bedingungen kann die Vernetzungsdichte der entstehenden  
Polymermikroteilchen beeinflusst werden.

10

15

20

25

30

35

- 1 Die Vernetzungsdichte wiederum korreliert in starkem  
Maße mit den rheologischen Eigenschaften der entstehenden  
Dispersionen.
- 5 So kann z.B. eine Abnahme des Vernetzungsgrades zu einem  
stärkeren Quellvermögen der Polymermikrogelteilchen  
und daraus resultierend zu einer Steigerung des pseudo-  
plastischen Fließverhaltens der gebildeten Dispersionen  
führen.
- 10 Das Quellverhalten der Polymermikrogelteilchen kann  
auch über die chemische Natur der Komponenten (A) bzw.  
(B) gesteuert werden (Einbau von mehr oder weniger hydro-  
philen Molekülsegmenten; Einbau von mehr oder weniger  
15 starren Molekülteilen).
- Besonders bevorzugte Gemische aus den Komponenten (A)  
und (B) bestehen aus Polyesterpolyolen, deren Moleküle  
im Durchschnitt je eine Carboxylgruppe und mindestens  
20 drei Hydroxylgruppen tragen und Triisocyanatverbindungen,  
deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste  
gebunden sind.
- 25 Das aus den Komponenten (A) und (B) bestehende Gemisch  
kann in Substanz in dem wäßrigen Dispergiermedium disper-  
giert werden.
- 30 Es ist jedoch vorteilhafter, die Komponenten (A) und  
(B) in einem mit Wasser mischbaren, gegenüber Isocyanat-  
gruppen inerten, vorzugsweise unter 100°C siedenden organi-  
schem Lösungsmittel zu lösen bzw. zu dispergieren und  
dann diese Lösung oder Dispersion in dem wäßrigen Disper-  
35 giermedium zu dispergieren.

1 Als Lösungs- bzw. Dispergiermittel für das aus den Kompo-  
nenten (A) und (B) bestehende Gemisch sind prinzipiell  
alle mit Wasser mischbaren und gegenüber Isocyanatgruppen  
5 inerten organischen Lösungsmittel verwendbar.

Vorteilhafterweise werden organische Lösungsmittel mit  
einem Siedepunkt unter 100°C verwendet. Besonders gute  
Resultate können mit Aceton und Methylethylketon erhalten  
10 werden.

Das wäßrige Dispergiermedium, in dem die Mischung aus  
(A) und (B) dispergiert wird, besteht aus Wasser, das  
auch noch organische Lösungsmittel enthalten kann. Als  
Beispiele für Lösungsmittel, die im Wasser vorhanden  
15 sein können, seien heterocyklische, aliphatische oder  
aromatische Kohlenwasserstoffe, ein- oder mehrwertige  
Alkohole, Ether, Ester und Ketone, wie z.B. N-Methylpyrro-  
lidon, Toluol, Xylol, Butanol, Ethyl- und Butylglykol  
sowie deren Acetate, Butyldiglycol, Ethylenglykoldibutyl-  
20 ether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethyl-  
ether, Cyclohexanon, Methylethylketon, Aceton, Isophoron  
oder Mischungen davon genannt.

Nach Überführung des aus (A) und (B) bestehenden Gemisches  
25 in das wäßrige Dispergiermedium wird eine stabile wäßrige  
Dispersion erhalten, die aus Teilchen besteht, deren  
Größe durch gezielte Variation der oben diskutierten  
Parameter beeinflussbar ist. Anschließend wird die so  
erhaltene Dispersion so hoch erhitzt, daß die Komponenten  
30 (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt  
werden.

- 1 Das zur Dispergierung bzw. Lösung des aus den Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches verwendet organische Lösungsmittel kann vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur
- 5 Bildung von vernetzten Polymermikrogelteilchen notwendigen Reaktionstemperatur liegt, gegebenenfalls im Vakuum abdestilliert werden; es ist aber auch möglich, das organische Lösungsmittel im Laufe der Vernetzungsreaktion abzudestillieren.
- 10 Ganz besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung bestehen darin, daß die oben näher erläuterten Dispersio-  
nen hergestellt worden sind, indem
- (1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in einem wäßrigen Medium dispergiert worden ist, wobei
- 15 - die Komponente (A) aus Polyesterpolyolen, deren Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylatgruppe und mindestens zwei, bevorzugt mehr als zwei Hydroxylgruppen tragen und
- 20 - die Komponente (B) aus Polyisocyanatverbindungen, die bevorzugt mehr als zwei an (cyclo)aliphatische Reste gebundene Isocyanatgruppen enthalten,
- 25 besteht und wobei die Komponenten (A) und (B) in einem mit Wasser mischbaren, unter 100°C siedenden, gegenüber

30

35



- 1 Isocyanatgruppen inertes organisches Lösungsmittel,  
bevorzugt Aceton und/oder Methylethylketon, gelöst oder  
dispergiert worden ist, und
- 5 (2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch  
erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und  
(B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt  
worden sind,  
wobei das zur Lösung bzw. Dispergierung des aus den  
10 Komponenten (A) und (B) bestehenden Gemisches benutzte  
Lösungsmittel entweder vor der Umsetzung der Komponenten  
(A) und (B) bei einer Temperatur, die unter der zur  
Bildung der vernetzten Mikroteilchen notwendigen Reaktions-  
temperatur oder bei einer Temperatur, die mindestens  
15 so hoch wie die zur Bildung der vernetzten Teilchen  
notwendigen Reaktionstemperatur ist, abdestilliert worden  
ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Beschich-  
20 tungszusammensetzungen, die neben den erfindungsgemäßen  
Dispersionen noch weiteres filmbildendes Material, gegebe-  
nenfalls Pigmente und weitere übliche Additive enthalten  
können und die sich vorzugsweise zur Herstellung von  
Basisschichten mehrschichtiger, schützender und/oder  
25 dekorativer Überzüge eignen.

Ganz besonders bevorzugte Beschichtungszusammensetzungen  
werden erhalten, wenn die erfindungsgemäßen Dispersionen  
in die in der Deutschen Patentanmeldung DE-3545618 offen-  
30 barten Beschichtungszusammensetzungen inkorporiert werden.

Die oben beschriebenen Beschichtungszusammensetzungen  
werden bevorzugt in Verfahren zur Herstellung von mehr-  
schichtigen Überzügen auf Substratoberflächen verwendet,  
bei welchen

- 35 (1) als Basisbeschichtungszusammensetzung eine wäßrige  
Dispersion aufgebracht wird,

- 1 (2) aus der in Stufe (1) aufgetragenen Zusammensetzung ein Polymerfilm auf der Substratoberfläche gebildet wird,
- 5 (3) auf der so erhaltenen Basisschicht eine geeignete transparente Deckschichtzusammensetzung aufgebracht und anschließend
- (4) die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht eingebrannt wird.

10 Als Deckschichtzusammensetzungen sind grundsätzlich alle bekannten nicht oder nur transparent pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Hierbei kann es sich um konventionelle lösungsmittelhaltige Klarlacke, wasserverdünnbare Klarlacke oder Pulverklarlacke handeln.

15 Als zu beschichtende Substrate kommen vor allem vorbehandelte Metallsubstrate in Frage, es können aber auch nicht vorbehandelte Metalle und beliebige andere Substrate wie z.B. Holz, Kunststoffe usw. unter Verwendung der erfindungsgemäßen Basisbeschichtungszusammensetzungen mit einer mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Beschichtung überzogen werden.

25 Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

30 Beispiel 1:

Herstellung des Polyesterpolyols

Aus Hexandiol 1,6, Isophthalsäure und Trimellithsäureanhydrid (3:1:1) wird ein Polyester hergestellt mit einer SZ von 43 und einem OH-Äquivalentgewicht von 433.

35 Dieser Polyester wird 80%ig in Methylethylketon gelöst.

n

- 1 Herstellung des Isocyanates in  
353 g Isophorondiisocyanat werden/200 g Methylethylketon gelöst und 0,5 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Dann werden portionsweise 67g Trimethylolpropan so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 70°C steigt. Nach 4 h beträgt der NCO-Gehalt 10 %.

Herstellung einer Dispersion von vernetzten Polymermikroteilchen

- 10 500 g der Polyesterlösung und 370 g des Isocyanates werden in einem Vierhalskolben unter Rühren und unter Zugabe von zusätzlichen 100 g Methylethylketon gemischt. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 16,7 g Dimethylethanolamin in 710 g Wasser gegeben (Neutralisationsgrad 61 %). Es entsteht eine milchig-weiße Dispersion. Jetzt wird die Dispersion unter Rühren auf 90°C erhitzt und ca. 3 h bei 90-95°C gehalten. Dabei destilliert das Methylethylketon ab und man erhält eine wäßrige 45%ige koagulatfreie Dispersion vernetzter Teilchen.
- 20 Beweis:  
Zu 1 ml dieser Dispersion werden wieder 5 ml THF gegeben. Es entsteht eine weiß-bläuliche schimmernde Dispersion, die auch durch Zugabe von Dimethylformamid nicht in Lösung geht.
- 25

30

35

## 1 Beispiel 2:

Herstellung des Polyesterpolyols

381 Teile Hexandiol-1,6 und 179 Teile Isophthalsäure werden  
5 in einen 4-Hals-Kolben, der mit Rührer, Thermometer, Gas-  
einleitungsrohr und einer Füllkörperkolonne ausgerüstet  
ist, eingewogen und unter Rühren und Einleiten eines schwachen  
Stickstoffstroms so aufgeheizt, daß die Kolonnenkopf-  
temperatur 100°C und die Reaktionstemperatur 220°C nicht  
10 überschreitet. Wenn die Säurezahl unter 10 gefallen ist,  
wird auf 150°C abgekühlt, und es werden 206 Teile Trimellith-  
säureanhydrid zugegeben. Danach wird wieder so aufgeheizt,  
daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C und die Reaktionstempe-  
ratur 170°C nicht überschreitet. Sobald eine Säurezahl  
15 von 45 erreicht worden ist, wird abgekühlt und mit 233  
Teilen Methylethylketon verdünnt. Die erhaltene Lösung  
hat einen Festkörpergehalt von 75 Gew.-%.

Herstellung einer Dispersion vernetzter Polymermikroteilchen  
20 (Dispersion I)

In einem zylindrischen Doppelmantel-Glasreaktor, ausgerüstet  
mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Zulaufgefäß,  
werden 866 Teile der in Beispiel 2 hergestellten Polyester-  
25 polyollösung eingewogen und mit 100 Teilen Methylethylketon  
verdünnt. Dann werden 480 Teile des in Beispiel 1 hergestell-  
ten Isocyanats zugegeben. Die Mischung wird gerührt, und  
nach 20 Minuten wird bei Raumtemperatur innerhalb von  
30 Minuten eine Mischung aus 32 Teilen Dimethylethanolamin  
und 1162 Teilen deionisiertem Wasser zugegeben. Es entsteht  
30 eine feinteilige Dispersion. Anschließend wird die Tempera-  
tur langsam auf 90°C erhöht und der Rückflußkühler durch  
eine Destillationsbrücke ersetzt, damit das Methylethylketon  
abdestillieren kann. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden  
bei 90°C gehalten und anschließend auf Raumtemperatur  
35 abgekühlt. Die erhaltene Dispersion weist eine mittlere  
Teilchengröße von 113 nm, einen Festkörpergehalt von 46 %  
und einen pH-Wert von 6,75 auf.

Zur Bestimmung des Anteils an unlöslichen, d.h. vernetzten Teilchen werden etwa 1 g der Dispersion mit 40 ml Tetrahydrofuran vermischt und 24 Stunden lang stehengelassen. Anschließend wird die Probe 30 min lang bei 21.000 U/min zentrifugiert. Zur Bestimmung der löslichen Anteile wird das Serum 2 h bei 130°C getrocknet und der zurückbleibende Rückstand ausgewogen. Zur Bestimmung des unlöslichen, d.h. vernetzten Anteils, wird das Zentrifugat 2 h bei 130°C getrocknet und ausgewogen.

Für die Dispersion I werden 59,3 Gew.-% unlösliche Anteile bestimmt.

#### Herstellung einer Dispersion vernetzter Polymermikroteilchen (Dispersion II)

In einem zylindrischen Doppelmantel-Glasreaktor, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Zulaufgefäß, werden 866 Teile der in Beispiel 2 hergestellten Polyesterpolyollösung eingewogen und mit 600 Teilen des in Beispiel 1 hergestellten Polyisocyanats versetzt. Das Gemisch wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt, und anschließend wird in einem Zeitraum von 30 min eine Mischung aus 32 Teilen Dimethylethanolamin und 1260 Teilen Wasser zugefügt. Es entsteht eine feinteilige Dispersion. Nun wird der Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt und die Temperatur langsam auf 90°C erhöht. Nach etwa 1 h ist das Methylethylketon abdestilliert, und das Reaktionsgemisch hat eine Temperatur von 90°C. Die Reaktionstemperatur von 90°C wird noch weitere 3 h aufrecht erhalten, und schließlich wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltene Dispersion weist einen Festkörpergehalt von 47 %, einen pH-Wert von 6,75, einen Anteil an unlöslichen Teilchen von 59,6 % und eine mittlere Teilchengröße von 91 nm auf.

1 Herstellung einer Dispersion vernetzter Polymermikroteilchen  
(Dispersion III)

5 In einem zylindrischen Doppelmantel-Glasreaktor, ausgerüstet  
mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Zulaufgefäß,  
werden 1154 Teile der in Beispiel 2 hergestellten Polyester-  
polyollösung eingewogen und mit 222 Teilen Isophorondiiso-  
cyanat versetzt. Dann wird 20 min bei Raumtemperatur ge-  
rührt, und anschließend wird innerhalb von 30 min eine  
10 Mischung aus 41,5 Teilen Dimethylethanolamin und 1657  
Teilen Wasser zugesetzt. Es entsteht eine feinteilige  
Dispersion. Dann wird der Rückflußkühler durch eine Destilla-  
tionsbrücke ersetzt und die Temperatur der Dispersion  
auf 90°C erhöht. Dabei destilliert das Methylethylketon  
ab. Sobald die Dispersion eine Temperatur von 90°C erreicht  
15 hat, wird sie noch 3 h bei dieser Temperatur gehalten  
und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erhaltene  
Dispersion weist einen Festkörpergehalt von 40 %, einen  
pH-Wert von 6,85 und eine mittlere Teilchengröße von 83 nm  
auf. Der Anteil an vernetzten Teilchen beträgt 27,6 Gew.-%.

20

Herstellung einer Dispersion vernetzter Polymermikroteilchen  
(Dispersion IV)

25 Die Dispersion IV wird in derselben Weise hergestellt  
wie die Dispersion III, nur werden anstelle von 222 Teilen  
Isophorondiisocyanat 266 Teile Isophorondiisocyanat einge-  
setzt. Die so erhaltene Dispersion weist einen Festkörperge-  
halt von 42 Gew.-%, einen pH-Wert von 6,95 und eine mittlere  
Teilchengröße von 95 nm auf. Der Anteil an vernetzten  
30 Teilchen beträgt 29,7 Gew.-%.

35

## 1 Beispiel 3:

Einsatz der erfindungsgemäßen Dispersionen in Basisbeschichtungs-  
zusammensetzungen für Zweischicht-Metalleffektlackie-  
runge des Basecoat/Clearcoat-Typs

5

Herstellung von Basisbeschichtungszusammensetzungen

Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen werden  
 nach allgemein bekannten Methoden vier unterschiedliche  
 10 Basisbeschichtungszusammensetzungen hergestellt. Die Zusam-  
 mensetzungen der Basisbeschichtungszusammensetzungen sind  
 der folgenden Tabelle zu entnehmen:

	1	2	3	4
15 Dispersion I	19	-	-	-
Dispersion II	-	19	-	-
Dispersion III	-	-	22	-
Dispersion IV	-	-	-	21
20 Verdickungsmittel <sup>1)</sup>	25	25	25	25
Melaminharz <sup>2)</sup>	2	2	2	2
Polyesterharz <sup>3)</sup>	5	5	5	5
Dimethylethanolamin (10%ig in Wasser)	0,7	0,7	0,7	0,7
Aluminiumpigment <sup>4)</sup>	5	5	5	5
25 Butylglykol	5	5	5	5
Wasser	38,3	38,3	35,3	36,3

1) Als Verdickungsmittel wurde eine handelsübliche Na-Mg-Li-Silikatpaste (3%ig in Wasser) eingesetzt

30 2) Handelsübliches mit Methanol verethertes Melamin-Formaldehydharz (70%ig in Wasser)

3) Herstellung des Polyesterharzes:

In einem Reaktor, der mit einem Rührer, einem Thermometer  
 und einer Füllkörperkolonne ausgestattet ist, werden  
 35 832 Teile Neopentylglykol eingewogen und zum Schmelzen  
 gebracht. Dann werden 664 Teile Isophthalsäure zugegeben,  
 und das Reaktionsgemisch wird unter Rühren so aufgeheizt,  
 daß die Kolonnenkopftemperatur 100°C und die Reaktions-

1 temperatur 220°C nicht übersteigt. Nach Erreichen einer  
Säurezahl von 8,5 wird auf 180°C abgekühlt, und es  
werden 384 Teile Trimellithsäureanhydrid zugegeben.  
Danach wird weiter verestert, bis eine Säurezahl von  
5 39 erreicht wird. Schließlich wird mit 425 Teilen Butylglykol  
verdünnt.

4) Handelsübliche Al-Pigmentpaste (65%ig in Wasser,  
durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 10,um).

10 Mit den oben beschriebenen Basislacken wurden Zweischicht-  
Metalleffektlackierungen nach dem üblichen Naß-in-naß-Ver-  
fahren hergestellt. Die Lackierungen zeigten einen ausge-  
zeichneten Metalleffekt und einen sehr guten Klarlackstand.

15

20

25

30

35



1 Patentansprüche:

- 5 1. Dispersionen von vernetzten Polymermikroteilchen  
in wäßrigen Medien,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Dispersionen hergestellt worden sind, indem  
(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in  
einem wäßrigen Medium dispergiert worden ist,  
wobei  
10 - die Komponente (A) aus einem oder mehreren  
mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden  
Polyesterpolyol(en) und  
- die Komponente (B) aus einer oder mehreren  
15 Polyisocyanatverbindungen(en)  
besteht und wobei die Komponente (A)  
über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion  
ausreichende Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt  
Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein  
20 Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als  
2 Hydroxylgruppen bzw. Isocyanatgruppen pro Mole-  
kül enthält  
und  
25 (2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch  
erhitzt worden ist, daß die Komponenten (A) und  
(B) zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt  
worden sind.
- 30 2. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen vernetzter  
Polymermikroteilchen in wäßrigen Medien,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Dispersionen hergestellt werden, indem  
(1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in  
einem wäßrigen Medium dispergiert wird, wobei  
35 - die Komponente (A) aus einem oder mehreren  
mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden  
Polyesterpolyol(en) und

1

- die Komponente (B) aus einer oder mehreren Polyisocyanatverbindungen(en)

5

besteht und wobei die Komponente (A)

Über eine zur Bildung einer stabilen Dispersion ausreichende Anzahl ionischer Gruppen, bevorzugt

Carboxylatgruppen, verfügt und wenigstens ein

Teil der Komponenten (A) und/oder (B) mehr als

10

2 Hydroxyl- bzw. Isocyanatgruppen pro Molekül enthält

und

- (2) die so erhaltene Dispersion anschließend so hoch erhitzt wird, daß die Komponenten (A) und (B)

15

zu vernetzten Polymermikroteilchen umgesetzt werden.

20

3. Dispersionen oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2

dadurch gekennzeichnet, daß

als Komponente (A) ein Polyesterpolyol eingesetzt

25

worden ist bzw. wird, dessen Moleküle im Durchschnitt je eine Carboxylatgruppe und mindestens zwei Hydroxylgruppen tragen.

4. Dispersionen oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1

30

bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß

als Komponente (B) Polyisocyanatverbindungen eingesetzt worden sind bzw. werden, deren Isocyanatgruppen an (cyclo)aliphatische Reste gebunden sind.

35

- 1 5. Dispersionen oder Verfahren nach einem der Ansprüche 1  
bis 4 dadurch gekennzeichnet, daß  
das Gemisch aus den Komponenten (A) und (B) in Form  
einer Lösung bzw. Dispersion in einem mit Wasser  
5 mischbaren, unter 100°C siedenden, gegenüber Isocyanat-  
gruppen inerten organischen Lösungsmittel bzw. Lösungs-  
mittelgemisch, bevorzugt Methylethylketon, in dem  
wäßrigen Medium dispergiert worden ist bzw. wird.
- 10 6. Dispersionen oder Verfahren nach Anspruch 5  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch  
vor der Umsetzung der Komponenten (A) und (B) bei  
einer Temperatur, die unter der zur Bildung von vernetz-  
15 ten Polymermikroteilchen notwendigen Reaktionstempla-  
tur liegt, abdestilliert worden ist bzw. wird.
- 20 7. Dispersionen oder Verfahren nach Anspruch 5  
dadurch gekennzeichnet, daß  
das organische Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch  
bei einer Temperatur abdestilliert worden ist bzw.  
25 wird, die mindestens so hoch wie die zur Bildung  
von vernetzten Polymermikroteilchen notwendige Re-  
aktionstemperatur ist.
- 30 8. Beschichtungszusammensetzung, bestehend aus einer Dispersion von ver-  
netzten Polymermikroteilchen in einem wäßrigen Medium, die neben  
den Polymermikroteilchen auch noch weiteres filmbildendes Material,

- 1 Pigmente und weitere übliche Additive enthalten  
kann und sich vorzugsweise zur Herstellung von Basis-  
schichten mehrschichtiger, schützender und/oder  
5 dekorativer Überzüge eignet  
dadurch gekennzeichnet, daß  
die Dispersion von vernetzten Polymermikroteilchen  
in einem wäßrigen Medium hergestellt worden ist,  
indem
- 10 (1) ein Gemisch aus den Komponenten (A) und (B)  
in einem wäßrigen Medium dispergiert worden  
ist, wobei
- die Komponente (A) aus einem oder mehreren  
mindestens 2 Hydroxylgruppen enthaltenden  
Polyesterpolyolen)
  - 15 und
  - die Komponente (B) aus einer oder mehreren  
Polyisocyanatverbindungen)
- 20 besteht und wobei die Komponente (A)  
Über eine zur Bildung einer stabilen Dis-  
persion ausreichenden Anzahl ionischer Gruppen,  
bevorzugt Carboxylatgruppen, verfügt und wenig-  
stens ein Teil der Komponenten (A) und/oder  
25 (B) mehr als 2 Hydroxylgruppen bzw. Isocyanat-  
gruppen pro Molekül enthält  
und
- (2) die so erhaltene Dispersion anschließend so  
hoch erhitzt worden ist, daß die Komponenten  
30 (A) und (B) zu vernetzten Polymermikroteilchen  
umgesetzt worden sind.
9. Verwendung der Dispersionen nach einem der Ansprüche  
1 bis 8 in Beschichtungszusammensetzungen.  
35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0234361

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 1620

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	US-A-4 083 831 (SANTOSUSSO) * Spalte 3, Zeile 11 - Spalte 5, Zeile 62; Ansprüche 1,5 *	1	C 08 G 18/08 C 08 G 18/42 C 08 G 18/75 C 09 D 3/72
A	DE-A-2 538 484 (VEBA) * Seite 2, Zeile 5 - Seite 4, Zeile 8; Anspruch 1 *	1,4,6-9	
A	EP-A-0 157 291 (BAYER) * Seite 4, Zeile 12 - Seite 9, Zeile 21; Ansprüche 1-3 *	1-9	
A	EP-A-0 103 174 (BASF) * Seite 2, Zeile 32 - Seite 8, Zeile 17 *	1-9	
A	US-A-4 203 883 (HANGAUER) * Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 11, Zeile 14 *	1-9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 08 G C 08 J
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-04-1987	Prüfer BOURGONJE A.F.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung T : Zwischenliteratur E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

